

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Oktober 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/086194 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 24/08,  
30/00, C03C 17/00, C04B 41/87

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01453

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. April 2002 (19.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 19 538.9 21. April 2001 (21.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Im  
Felsbrunnen 7, D-66119 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER, Ralph  
[DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE). BIN-  
KLE, Olaf [DE/DE]; Blieskastelerstr. 20, D-66459 Kirkel  
[DE].

(74) Anwalt: KOHLER SCHMID + PARTNER; Patentan-  
walte GbR, Ruppmannstrasse 27, 70565 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNCTIONAL CERAMIC LAYERS BASED ON A SUPPORT LAYER PRODUCED WITH CRYSTALLINE  
NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: FUNKTIONELLE KERAMISCHE SCHICHTEN, AUF BASIS EINER, MIT KRISTALLINEN NANOTEIL-  
CHEN HERGESTELLTEN TRÄGERSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing porous ceramic layers on metallic, ceramic, enamelled or glass  
substrates by using crystalline nanoparticles having particle sizes between 3 nm and 100 nm in a wet-chemical process, in addition  
to the functionalisation of said porous ceramic layer by introducing a second component in the pores of the support layer used as a  
porous ceramic layer. The porous ceramic layers can be filled with hydrophobic, hydrophilic, dirt-repelling and corrosion-reducing  
agents which remain in the substrate or are subsequently provided according to requirements or are charged with bactericidal agents,  
perfumed agents, perfumes or inhalation agents, which are discharged into the conditioned air in a specially dosed manner.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen,  
keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten unter Verwendung von kristallinen Nanoteilchen mit Partikelgrößen zwischen 3 nm  
und 100 nm über einen nasschemischen Prozess, sowie die Funktionalisierung dieser porösen keramischen Schicht durch das Einbrin-  
gen einer zweiten Komponente in die Poren der als Trägerschicht dienenden porösen keramischen Schicht. Die porösen keramischen  
Schichten können mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen gefüllt wer-  
den, die im Substrat verbleiben bzw. bei Bedarf nachgeliefert werden oder aber mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder  
Inhalationsstoffen beladen werden, die gezielt dosiert an die Raumluft abgegeben werden.

WO 02/086194 A2

**Funktionelle keramische Schichten, auf Basis einer,  
mit kristallinen Nanoteilchen hergestellten Trägerschicht**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten unter Verwendung von kristallinen Nanoteilchen mit Partikelgrößen zwischen 3 nm und 100 nm über einen nasschemischen Prozess, sowie die Funktionalisierung dieser porösen keramischen Schicht durch das Einbringen einer zweiten Komponente in die Poren dieser porösen keramischen Schicht.

Die Veredlung von Oberflächen ist bereits seit langer Zeit bekannt. Die Anfänge einer Vielzahl von innovativen Entwicklungen war dabei die Abscheidung von Edelmetallen wie Silber, Gold und Kupfer aus der Lösung auf feste Substrate. Seit dieser Zeit erscheint die Anwendungsbreite für Funktionsschichten nahezu grenzenlos zu sein, wobei im folgenden nur einige Beispiele beschrieben werden. Transparente leitfähige Schichten finden Anwendung von antistatischen und reflexminderten Beschichtungen über transparente Elektroden für elektrochrome Anwendungen bis hin zu Gas-sensoren und Solarzellen. Hydrophobe Beschichtungen werden genutzt zur Realisierung von Niederenergieoberflächen, die z.B. Schmutzablagerungen verhindern. Hinzu kommen Schichtsysteme mit speziellen tribologischen Eigenschaften, Anti-fingerprintschichten, katalytisch aktive Schichten, Korrosionsschutzschichten und vieles mehr.

Die Möglichkeiten der Auftragung solcher Schichten auf die zu veredelnden Substrate sind ebenso wie die Anwendungsbereiche vielfältig, wobei Gasphasenprozesse wie CVD (chemical vapor deposition), PVD (physical vapor deposition) und Sputterprozesse oder chemische Verfahren wie die Sol-Gel-Beschichtung dominierend sind. Während Gasphasen- und Sputterprozesse üblicherweise mit hohen

Kosten verbunden und nicht für alle Geometrien anwendbar sind, liegen die Nachteile von Sol-Gel-Schichten darin, dass sie nur sehr dünn auftragbar (Schichtdicken üblicherweise um 100 nm) und nicht temperaturstabil sind. Aufgrund ihres Hybridnetzwerkes enthalten Sol-Gel-Schichten größere Anteile an organischen Komponenten, die bei einer Temperaturbehandlung oberhalb 300°C zerstört werden, womit die Sprödigkeit der Schicht ebenso zunimmt, wie die intrinsischen Spannungen, was zu einer Ablösung der Schicht führt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, metallische, keramische, emaillierte oder Glas-Substrate nasschemisch mit einer keramischen Schicht zu versehen. Verwendet werden hierbei zunächst Suspensionen oder Pasten von keramischen Teilchen, die über, dem Fachmann bekannte, Formgebungsverfahren, wie z.B. Dip coating, Spin coating, Tauchen, Fluten, Sprühen, Foliengießen, Siebdruck etc. aufgebracht werden. In einem zweiten Schritt müssen diese Schichten auf dem Substrat verfestigt werden, womit einerseits eine Haftung an das Substrat, andererseits eine Verbindung der keramischen Teilchen untereinander erfolgen muss. Um dies zu erreichen, müssen hohe Temperaturen angewendet werden, da ein Sintern keramischer Teilchen nur über Diffusionsvorgänge möglich ist. Dabei gilt, dass die Sintertemperatur primär eine Materialkonstante darstellt, die nur von der Teilchengröße des verwendeten keramischen Materials abhängt.

Um keramische Schutzschichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten auszubilden, müssen diese vorzugsweise nahezu der theoretischen Dichte gesintert werden. Hierfür sind Temperaturen nötig, die im günstigsten, literaturbekannten Fall bei 1400°C für z.B. sub- $\mu$ m Zirkonoxyd oder bei 1300°C für z.B. sub- $\mu$ m Aluminiumoxyd liegen. Selbst zur Darstellung poröser Schichten werden hohe Temperaturen benötigt, da sub- $\mu$ m Zirkonoxyd erst ab 1000°C oder sub- $\mu$ m Aluminiumoxyd erst ab 900°C beginnt, sich zu verfestigen. Diese Temperaturen sind jedoch für die zu veredelnden Substratwerkstoffe wie Metalle, Gläser oder Email in aller Regel zu hoch, da Gläser und Email aufschmelzen und Metalle ihre mechanischen Eigenschaften verlieren.

Die Verdichtung einer keramischen Schicht auf einem vorgegebenen Substrat muss somit bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgen, als zur Zeit im Stand der Tech-

nik praktiziert wird. Dies bedeutet zwangsläufig ein Reduzieren der eingesetzten Teilchengröße der keramischen Ausgangspulver, da über die dann zur Verfügung stehende größere Oberfläche die Diffusion der Teilchen beim Sinterprozess begünstigt wird, wodurch wiederum die Sintertemperatur der eingesetzten keramischen Teilchen reduziert wird. Um germaische Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten auszubilden, muss die Primärteilchengröße der eingesetzten keramischen Pulver unterhalb 200 nm, bevorzugt unterhalb 100 nm und, besonders bevorzugt, unterhalb 50 nm liegen. Weiterhin muss der Anteil an keramischen Teilchen gegenüber dem organischen Binderanteil in der Schicht hoch sein, da nur so ein ausreichender Kontakt zwischen den Partikeln möglich ist, was die Grundvoraussetzung für den Sinterprozess darstellt. Dies bedeutet, dass der Feststoffgehalt einer nicht gebrannten keramischen Schicht aus Nanoteilchen auf einem vorgegebenen Substrat > 40 Vol.-%, bevorzugt > 35 Vol.-% und, besonders bevorzugt, > 40 Vol.-% betragen muss.

Diese Forderung geht weit über den Stand der Technik hinaus. Die Schwierigkeit liegt in der Verarbeitung von Naoteilchen begründet. Bei Teilchen mit ca. 10 nm Teilchengröße erhöht sich die spezifische Pulveroberfläche auf bis zu 250 m<sup>2</sup>/g. Damit verbunden, muss der Anteil an organischen Bindern drastisch erhöht werden, da die große vorhandene Oberfläche organische Prozesshilfemittel bindet, die dann nicht mehr für die Einstellung der Rheologie zur Verfügung stehen. Dies wiederum führt zu sehr kleinen Feststoffgehalten in den z.B. gesprühten keramischen Schichten, wodurch der lineare Schrumpf ebenso wie die Spannungen in der Schicht beim Sintern so groß werden, dass die Schicht reißt und sich ablöst. Hinzu kommt, dass kommerziell verfügbare Nanoteilchen oft agglomeriert sind (Grundvoraussetzung für die Realisierung defektfreier Schichten aus Nanoteilchen ist, dass die Nanoteilchen isoliert voneinander vorliegen) oder nur als Vorstufen keramischer Teilchen angeboten werden. Ein Beispiel für diese kommerziell zur Verfügung stehenden Vorstufen ist nanoskaliger Böhmit (AlO(OH)), der bei Sintern zunächst noch unter Wasserabgabe verdichtet, was ebenfalls zu einem Ablösen der Schicht führt.

In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise für die Verarbeitung von Nanoteilchen zu keramischen Schichten, da immer die Schwierigkeit besteht, für das Sintern ausreichend hohe Feststoffgehalte zu realisieren. Noch am weitesten ver-

breitet sind die Versuche, Nanoteilchen mittels Siebdruck zu Schichten zu verarbeiten. Carotta et al. [Adv. Mater. 1999, 11 No.11] stellen Versätze aus nanoskaligem Titandioxyd her mit maximalen Füllstoffgehalten von 5,4 Vo.-%. Das beste literaturbekannte Ergebnis für eine keramische Masse aus nanoskaligen Teilchen, die mittels Siebdruck verarbeitet wurde, lag bei einem Feststoffgehalt von 17 Vol.-% (55 Gew.-%). Mit all diesen Versätzen ist es unmöglich, keramische Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten zu fertigen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen keramischen Versatz auf Basis nanoskaliger Teilchen und ein Verfahren zu seiner Herstellung bereitzustellen, bei dem der Feststoffgehalt der Nanoteilchen, also der Pulvergehalt im Versatz, so hoch ist, dass sich mittels bekannter nasschemischer Formgebungsverfahren wie Spin coating, Dip coating, Tauchen, Sprühen, Siebdruck oder Foliengießen mit nachträglichem Laminieren, keramische Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten herstellen lassen, die sich porös verdichten lassen, wobei die porösen keramischen Schichten eine hohe innere Oberfläche aufweisen sollen, so dass sie sich durch die Zugabe einer zweiten Komponente funktionalisieren lassen.

Diese Aufgabe wird durch einen keramischen Versatz gelöst, wie es durch die Verfahrensschritte von Patentanspruch 1 gekennzeichnet ist.

Auf diese Weise gelingt es, ausreichend hohe Pulvergehalte im Versatz zu realisieren, so dass sich die applizierten keramischen Schichten bereits bei niedrigen Temperaturen (je nach Anwendungsfall zwischen 400 und 1200°C) auf dem jeweiligen Substrat (bevorzugt Metall, Email, Glas, Keramik) zu einer porösen Schicht verdichten lassen. Durch die Verwendung der oberflächenaktiven Oxycarbonsäure lassen sich sehr homogene Versätze realisieren, bei denen die Nanoteilchen auf Primärteilchengröße dispergiert vorliegen, so dass literaturbekannte Probleme wie z.B. Entmischungen nicht auftreten.

Das eingesetzte keramische Pulver ist ein nanoskaliges, keramikbildendes Pulver. Dabei handelt es sich insbesondere um ein nanoskaliges Chalkogenid-, Carbid- oder Nitridpulver. Bei den Chalkogenidpulvern kann es sich um ein Oxid-, Sulfid-, Selenid-

oder Telluriedpulver handeln. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Yttrium stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$ , aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Selenide wie  $\text{GaSe}$ ,  $\text{CdSe}$  und  $\text{ZnSe}$ , Tellunide wie  $\text{ZnTe}$  oder  $\text{CdTe}$ , Carbide wie  $\text{VC}$ ,  $\text{CdC}_2$  oder  $\text{SiC}$ , Nitride wie  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie  $\text{BaTiO}_3$  und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

Der erfindungsmäßige Versatz enthält bevorzugt nanoskalige Teilchen, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Si, Zr, Al, B, W und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen sind Aluminiumoxid, Böhmit, Zirkonoxid, Yttrium, stabilisiertes Zirkonoxid, Eisenoxid und Titandioxid.

Die im Versatz enthaltenen anorganischen Teilchen besitzen im allgemeinen eine durchschnittliche Primärteilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Die Primärteilchen können auch in agglomerierter Form vorliegen, bevorzugt liegen sie nicht agglomeriert bzw. im wesentlichen nicht agglomeriert vor.

Zum Zwecke der Schichtausbildung wird das Ausgangspulver mit einem organischen Binder vermischt, der für die notwendige Plastifizierung der Mischung sorgt. Der erfindungsgemäße keramische Versatz enthält mindestens einen polymeren Binder, mindestens eine Oxycarbonsäure und mindestens ein Lösungsmittel.

Als polymeren Binder kann jedes thermoplastische Polymer verwendet werden. Beispiele für einsetzbare thermoplastische Polymere sind Polyolefine, wie

Polyethylen, Dialkylphthalate (Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat und Dibutylphthalat), Polypropylen und Poly-1-buten, Polymethyl-(meth)acrylat, Polyacrylnitril, Polystyrol und Polyvinylalkohol, Polyamide, Polyester, Polyacetate, Polycarbonate, lineare Polyurethane und entsprechende Copolymere, wie Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Copolymere, sowie Biopolymere wie Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Carboxy-modifizierte Cellulose, Ambergum u.a., wobei Polyvinylalkehole (PVA), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyacrylate, Polymethacrylate bevorzugt sind. Es kann ein thermoplastisches Polymer eingesetzt werden oder eine Mischung von zwei oder mehreren thermoplastischen Polymeren.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden als Polymerkomponente Acrylate und Methacrylate verwendet, die unter Verwendung eines Radikalstarters nach der Formgebung, mittels z.B. UV-Bestrahlung oder thermisch, vernetzt werden und so die innerhalb des erfindungsgemäßen Versatzes notwendige polymere Komponente erst aufbauen. Hier eignen sich alle im Handel befindlichen Acrylat- und Methacrylatverbindungen, bevorzugt aber die von der BASF vertriebenen Lucirin-Marken und die Laromer-Marken, wie LR8765, ES81, LR8713, LR8986, PE55F, PE56F, LR8793, LR8846, LR9004, LR8799, LR8800, LR8907, LR8981, LR8992, PE55W, LR8895, LR8949, LR8983, LR8739, LR8987, LR8748, LR8863, LR8945, LR8967, LR8982, LR8812, LR8894, LR8997, LR8864, LR8889, LR8869, LR8996, LR8946, LR8899, LR8985.

Als Radikalstarter können alle, dem Fachmann bekannten Radialstarter, genutzt werden. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere, wenn als keramisches Formgebungsverfahren der Siebdruck eingesetzt wird und über eine Maskentechnik eine gezielte Strukturierung erzielt werden soll.

Um die erforderliche Kompatibilität zwischen den keramischen Teilchen und der polymeren Matrix herzustellen, werden grenzflächenaktive Moleküle eingesetzt. Diese Moleküle müssen einen bifunktionellen Aufbau besitzen, so dass sich ein Teil des Moleküls an die Teilchenoberfläche anbinden lässt und ein anderer Teil des Moleküls die Kompatibilität zur Matrix realisiert. Hier eignen sich speziell bifunktionelle Moleküle aus der Klasse der Carbonsäuren, der Carbonsäureamide, der Carbonsäureester, der Carbonsäurechloride, der  $\beta$ -Diketone, der Alkylsilane und insbeson-

dere der Oxycarbonsäuren. In der erfindungsgemäßen Ausführungsform des Verfahrens wird als Oxycarbonsäure die Trioxadecansäure und die Dioctaheptansäure verwendet.

Als weitere Komponente des keramischen Versatzes enthält dieser ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch von zwei oder mehreren organischen Lösungsmitteln, bevorzugt aus der Gruppe der Alkylenglykolen insbesondere Ethylenglycol, Propylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonoallylether, Diethylenglykolmonoheptylether, Diethylenglykolmonodecylether, Diethylenglykolmonoethylether und strkturell ähnliche Moleküle eingesetzt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Alkoholgemisch aus Ethylenglykol und Diethylenglykolmonobutylether eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel Wasser eingesetzt.

Die nanoskaligen Pulver werden mit den Polymeren, der Oxycarbonsäure und dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vermischt und über Spin-Coating, Dip-Coating, Tauchen, Fluten oder Sprühen auf das gewünschte Substrat aufgebracht, getrocknet, entbindert und anschließend zu einer defektfreien, porösen keramischen Schicht verdichtet. Die so hergestellte Schicht kann mit einem Stoff getränkt, d.h. gefüllt werden, der der porösen Schicht eine neue Funktionalität verleiht.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden die Schichten nahezu ihrer theoretischen Dichte gesintert.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen keramischen Versatzes lassen sich keramische Schichten auf Metall, Glas-, Email- oder Keramik herstellen, mit Schichtdicken zwischen 100 nm und 10 µm. Die Schichten sind transparent und völlig flexibel. Auf einem 0,5 mm Stahlblech lassen sich die Schichten bis zu einem Winkel von 160° biegen und zurückbiegen, ohne dass die Schicht reißt oder abplatzt. Dies geht weit über den derzeitigen Stand der Technik, bezüglich der Flexibilität keramischer Schichten hinaus. Die erfindungsgemäßen keramischen Schichten lassen sich somit porös herstellen. Sowohl eine dichte als auch eine poröse keramische Schicht gewährleistet für das beschichtete Substrat eine verbesserte Chemikalienresistenz, eine verbesserte Kratzfestigkeit sowie eine erhöhte Temperaturbeständigkeit. Die



poröse keramische Schicht besitzt darüber hinaus eine sehr große innere Oberfläche, die mit einer zweiten Komponente gefüllt werden kann, um die poröse keramische Schicht zu funktionalisieren. Die porösen keramischen Schichten können mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen gefüllt werden, die im Substrat verbleiben bzw. bei Bedarf nachgeliefert werden können oder aber mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder Inhalationsstoffen beladen werden, die gezielt dosiert an die Raumluft abgegeben werden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besitzt die poröse keramische Schicht eine fraktale Oberflächenrauigkeit, die zu einer Nichtbenetzung von Wassertropfen und Öltropfen führt. Die Prozessparameter werden so gewählt, dass die Porosität eine fraktale Struktur aufweist. Die sich daraus ergebende Oberflächenstruktur ist wasserabweisend, so dass die keramische Schicht selbstreinigend wirkt.

Bei einer fraktalen Struktur sind an der Oberfläche die offenen Poren gleichmäßig verteilt oder unterschiedlich große offene Poren sind gleichmäßig über der Oberfläche verteilt.

Werden die erfindungsgemäßen keramischen Schichten transparent ausgebildet, so eignen sie sich für optische Produkte.

Ist die poröse Schicht mit einem Stoff gefüllt, so kann dieser Stoff an die Oberfläche der keramischen Schicht wandern und in einer Art Depotfunktion Störungen der eingestellten Schichtfunktion (z.B. schmutzabweisend) beheben.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten unter Verwendung von kristallinen Nanoteilchen mit Partikelgrößen zwischen 3 nm und 100 nm über einen nasschemischen Prozess, sowie die Funktionalisierung dieser porösen keramischen Schicht durch das Einbringen einer zweiten Komponente in die Poren der als Trägerschicht dienenden porösen keramischen Schicht.

Die porösen keramischen Schichten können mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen gefüllt werden, die im Substrat verbleiben bzw. bei Bedarf nachgeliefert werden oder aber mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder Inhalationsstoffen beladen werden, die gezielt dosiert an die Raumluft abgegeben werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken

#### Beispiel 1

30 g nanoskaliges, yttriumstabilisiertes Zirkondioxyd (Primärteilchengröße 10 nm) werden mit einer in Wasser verdünnten Oxycarbonsäure versetzt. Zu dieser Suspension werden 4,5 g Polyvinylalkohol gegeben und die Suspension homogenisiert. Die transparente bis transluzente Lösung wird mittels Tauchbeschichtung auf ein 10 x 10 cm langes Stahlsubstrat (1,4511 oder 1,4301) aufgebracht und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach wird das beschichtete Stahlsubstrat 1 eine Stunde bei 500°C gehalten. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Es bildete sich eine poröse keramische Schicht aus.

#### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird ein Stahlsubstrat mit einer porösen keramischen Schicht versehen. Danach wird die Schicht mit einem kommerziell erhältlichen Fluorsilan, das vorhydrolysiert wurde, imprägniert und bei 150°C verfestigt. Es entsteht eine Wasser und Öl abweisende, kratzfeste Schicht.

#### Beispiel 3

30 g nanoskaliges, yttriumstabilisiertes Zirkondioxyd (Primärteilchengröße 10 nm) werden mit einer in Ethylenglycol verdünnten Oxycarbonsäure vorgelegt. Zu dieser Suspension wird ein Acrylatbinder (Laromer BASF) sowie ein Radikalstarter gegeben und die Suspension unter Rühren homogenisiert. Die transparente bis transluzente Lösung wird auf ein 10 x 10 cm langes Stahlsubstrat (1,4511 oder 1,4301) aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet. Die Schicht wird eine Stunde bei 500°C verdichtet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten unter Verwendung von kristallinen Nanoteilchen mit Partikelgrößen zwischen 3 nm und 100 nm über einen nasschemischen Prozess, sowie die Funktionalisierung dieser porösen keramischen Schicht durch das Einbringen einer zweiten Komponente in die Poren der als Trägerschicht dienenden porösen keramischen Schicht.

Die porösen keramischen Schichten können mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen gefüllt werden, die im Substrat verbleiben bzw. bei Bedarf nachgeliefert werden oder aber mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder Inhalationsstoffen beladen werden, die gezielt dosiert an die Raumluft abgegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten, wobei
  - a) ein Oxid-, Carbid-, Nitrid- oder Sulfidpulver aus Teilchen einer Größe im Bereich von 3 bis 100 nm besteht, die mit einer Oxycarbonsäure umgesetzt werden und mit
  - b) einer Mischung von mindestens einem Lösungsmittel und mindestens einem polymeren Binder oder einer Kombination aus Monomer und Radikalstarter vermischt werden, wobei
  - c) die Mischung aus a) und b) einen Feststoffgehalt aus Nanoteilchen von > 30 Vol.-% aufweist und über Dip-Coating, Spin-Coating, Tauchen, Fluten, Sprühen, Siebdruck oder Foliengießen auf das Substrat aufgebracht, getrocknet und zu einer porösen Schicht verfestigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht mit einem Stoff gefüllt wird oder eine fraktale Struktur aufweist, die über die Wahl der Prozessparameter eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Nanoteilchen in der applizierten Schicht vor dem Brand mindestens > 35 Vol.-% und, besonders bevorzugt, > 40 Vol.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die keramische Schicht flexibel ausgebildet wird und Biegungen > 90°, bevorzugt > 120°, unbeschadet übersteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse keramische Schicht nahezu der theoretischen Dichte gesintert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Schichten transparent ausgebildet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse keramische Schicht mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen wie auch mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder Arzneimitteln und Inhalationsstoffen gefüllt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe in den Poren der keramischen Schicht bei Bedarf an die Oberfläche der keramischen Schicht wandern.
9. Verwendung der porösen keramischen Schichten nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Korrosionsschutzschichten und tribologische Schichten.
10. Verwendung der porösen keramischen Schichten nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als selbstreinigende bzw. easy-to-clean-Schichten.
11. Verwendung der porösen keramischen Schichten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Arzneimittelträger, bevorzugt in medizinischen Geräten.
12. Verwendung der porösen keramischen Schicht nach Anspruch 1, aufgebracht auf ein keramisches Substrat als keramischer Filter.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Oktober 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/086194 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 41/87,  
41/50, 41/46, 41/45, 41/48, C03C 17/00, C23C 2/00, 2/02,  
4/00, 18/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01453

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. April 2002 (19.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 19 538.9 21. April 2001 (21.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ITN-NANOVATION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, D-66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE). BIN-KLE, Olaf [DE/DE]; Blieskastelerstr. 20, D-66459 Kirkel (DE).

(74) Anwalt: KOHLER SCHMID + PARTNER; Patentanwälte GbR, Ruppmannstrasse 27, 70565 Stuttgart (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 30. Mai 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNCTIONAL CERAMIC LAYERS BASED ON A SUPPORT LAYER PRODUCED WITH CRYSTALLINE NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: FUNKTIONELLE KERAMISCHE SCHICHTEN, AUF BASIS EINER, MIT KRISTALLINEN NANOTEILCHEN HERGESTELLTEN TRÄGERSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing porous ceramic layers on metallic, ceramic, enamelled or glass substrates by using crystalline nanoparticles having particle sizes between 3 nm and 100 nm in a wet-chemical process, in addition to the functionalisation of said porous ceramic layer by introducing a second component in the pores of the support layer used as a porous ceramic layer. The porous ceramic layers can be filled with hydrophobic, hydrophilic, dirt-repelling and corrosion-reducing agents which remain in the substrate or are subsequently provided according to requirements or are charged with bactericidal agents, perfumed agents, perfumes or inhalation agents, which are discharged into the conditioned air in a specially dosed manner.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten auf metallischen, keramischen, emaillierten oder Glas-Substraten unter Verwendung von kristallinen Nanoteilchen mit Partikelgrößen zwischen 3 nm und 100 nm über einen nasschemischen Prozess, sowie die Funktionalisierung dieser porösen keramischen Schicht durch das Einbringen einer zweiten Komponente in die Poren der als Trägerschicht dienenden porösen keramischen Schicht. Die porösen keramischen Schichten können mit hydrophobierenden, hydrophilierenden, schmutzabweisenden und korrosionshemmenden Stoffen gefüllt werden, die im Substrat verbleiben bzw. bei Bedarf nachgeliefert werden oder aber mit bakteriziden Stoffen, Duftstoffen, Parfüms oder Inhalationsstoffen beladen werden, die gezielt dosiert an die Raumluft abgegeben werden.

WO 02/086194 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/01453

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B41/87 C04B41/50 C04B41/46 C04B41/45 C04B41/48  
C03C17/00 C23C2/00 C23C2/02 C23C4/00 C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C03C C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 086 948 A (HERAEUS ELECTRO-NITE INTERNATIONAL) 11 July 2000 (2000-07-11) ---	
A	M.C. CAROTTA, M. FERRONI, V. GUIDI, G. MARTINELLI: "Preparation and Characterization of Nanostructured Titania Thick Films" ADVANCED MATERIALS, vol. 11, no. 11, 1999, pages 943-946, XP002234864 cited in the application ---	
A	US 4 303 554 A (HITACHI, LTD; HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 1 December 1981 (1981-12-01) ---	
A	JP 05 131149 A (NISSAN MOTOR) 28 May 1993 (1993-05-28) ---	

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2003

Date of mailing of the international search report

28/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chebeleu, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/DE 02/01453

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08 270639 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 15 October 1996 (1996-10-15) -----	
A	WO 99 50203 A (WM MARSH RICE UNIVERSITY, US) 7 October 1999 (1999-10-07) -----	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/01453

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6086948	A	11-07-2000	DE 19825094 C1 BR 9902640 A EP 0963967 A1 JP 2000053479 A KR 2000005923 A	25-11-1999 12-09-2000 15-12-1999 22-02-2000 25-01-2000
US 4303554	A	01-12-1981	JP 1220981 C JP 56005356 A JP 58054089 B GB 2056433 A ,B	26-07-1984 20-01-1981 02-12-1983 18-03-1981
JP 5131149	A	28-05-1993	NONE	
JP 8270639	A	15-10-1996	NONE	
WO 9950203	A	07-10-1999	AU 3195899 A CA 2327097 A1 EP 1070029 A1 WO 9950203 A1	18-10-1999 07-10-1999 24-01-2001 07-10-1999

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B41/87 C04B41/50 C04B41/46 C04B41/45 C04B41/48  
C03C17/00 C23C2/00 C23C2/02 C23C4/00 C23C18/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C03C C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 086 948 A (HERAEUS ELECTRO-NITE INTERNATIONAL) 11. Juli 2000 (2000-07-11) ---	
A	M.C. CAROTTA, M. FERRONI, V. GUIDI, G. MARTINELLI: "Preparation and Characterization of Nanostructured Titania Thick Films" ADVANCED MATERIALS, Bd. 11, Nr. 11, 1999, Seiten 943-946, XP002234864 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US 4 303 554 A (HITACHI, LTD; HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 1. Dezember 1981 (1981-12-01) ---	
A	JP 05 131149 A (NISSAN MOTOR) 28. Mai 1993 (1993-05-28) ---	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chebeleu, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	JP 08 270639 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 15. Oktober 1996 (1996-10-15) ----	
A	WO 99 50203 A (WM MARSH RICE UNIVERSITY, US) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) -----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Inle les Aktenzeichen

PCI/DE 02/01453

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6086948	A	11-07-2000	DE 19825094 C1 25-11-1999
		BR 9902640 A	12-09-2000
		EP 0963967 A1	15-12-1999
		JP 2000053479 A	22-02-2000
		KR 2000005923 A	25-01-2000
US 4303554	A	01-12-1981	JP 1220981 C 26-07-1984
		JP 56005356 A	20-01-1981
		JP 58054089 B	02-12-1983
		GB 2056433 A ,B	18-03-1981
JP 5131149	A	28-05-1993	KEINE
JP 8270639	A	15-10-1996	KEINE
WO 9950203	A	07-10-1999	AU 3195899 A 18-10-1999
		CA 2327097 A1	07-10-1999
		EP 1070029 A1	24-01-2001
		WO 9950203 A1	07-10-1999